

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Ernst-Christian Koch

Examiner: Unassigned

Serial No.: Unassigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed: Herewith

Docket: 17312

**For: PYROTECHNIC COMPOSITION FOR
PRODUCING IR-RADIATION**

Dated: February 20, 2004

**Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450**

CLAIM OF PRIORITY

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof, herewith submits a certified copy of German Patent Application No. 103 07 627.1, filed on February 22, 2004.

Respectfully submitted,

Leopold Presser
Registration No. 19,827

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, New York 11530
(516) 742-4343

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Mailing Label Number: EV 247990303 US

Date of Deposit: February 20, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service Express Mail Post Office to Addressee service under 37 C.F.R. §1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner For Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Dated: February 20, 2004

Leopold Presser



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 07 627.1

Anmeldetag: 22. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Diehl Munitionssysteme GmbH & Co KG,
Röthenbach a d Pegnitz/DE

Bezeichnung: Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von
IR-Strahlung

IPC: C 06 C, C 06 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Weber'.

Wegner

DP 1878 DE

WB/OS/Bu

Diehl Munitionssysteme GmbH & Co. KG, Fischbachstr. 16, 90552 Röthenbach

Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung

Die Erfindung betrifft einen pyrotechnischen Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung.

Im militärischen Bereich werden zur Bekämpfung von Luftzielen, wie beispielsweise Strahlflugzeugen, Hubschraubern und Transportmaschinen, Flugkörper eingesetzt,
5 welche die vom Triebwerk des Ziels ausgehende Infrarot (IR) - Strahlung, vornehmlich im Bereich zwischen 0,8 und 5 μm , mit Hilfe eines auf IR-Strahlung empfindlichen Suchkopfes anpeilen und verfolgen. Zur Abwehr dieser Flugkörper werden daher Täuschkörper (sogenannte Flares) eingesetzt, welche die IR-Signatur des Ziels imitieren.

10

Aus dem Stand der Technik ist bereits eine Vielzahl von pyrotechnischen Sätzen bekannt, die für IR-Täuschkörper zur Erzeugung von IR-Strahlung verwendet werden können.

15 Zum Beispiel offenbart die US-A-5,679,921 einen pyrotechnischen Satz aus Magnesium, Polytetrafluorethylen (PTFE, im Handel unter der Bezeichnung Teflon® erhältlich) und Polytrifluorochloroethylen (im Handel unter der Bezeichnung Kel-F®

erhältlich). Ein ähnlicher pyrotechnischer Satz ist unter der Kurzbezeichnung MTV bekannt und besteht aus Magnesium, Teflon® und Viton® (Warenbezeichnung für Hexafluorpropen-Vinylidendifluorid-Copolymer der Firma DuPont). Derartige MTV-Sätze liefern beim Abbrand überwiegend Magnesiumfluorid und Ruß. Die Wirksamkeit von MTV-Sätzen enthaltenden Täuschkörpern gegen IR-Suchköpfe beruht zum einen auf der hohen Bildungswärme des Magnesiumfluorids sowie auf der hohen Emissivität des erzeugten Rußes, welcher durch die thermische Anregung fast eine Schwarzkörper-Abstrahlung aufweist.

- 10 Weiterhin ist aus der EP 0 948 735 B1 eine extrudierbare Flaremasse mit Schwarzkörper-Charakteristik bekannt, welche Magnesium, PTFE und ein polyaromatisches thermoplastisches Bindemittel (z.B. bestehend aus Polystyrol und einem Weichmacher) umfasst. Die US-A-5,531,844 beschreibt einen pyrotechnischen Satz mit einer Mischung aus einem Metall (bevorzugt Aluminium) und perfluoriertem Polyether (PFPE) und schließlich beschreibt die EP 1 090 895 A1 einen pyrotechnischen Satz mit Graphitfluorid als Oxidationsmittel und einem Metall (bevorzugt Magnesium) als Brennstoff.

- 20 Während in den oben genannten Fällen als Kohlenstoffquelle für die gewünschte Schwarzkörper-Charakteristik das Fluor liefernde Oxidationsmittel PTFE oder Graphitfluorid eingesetzt wird, beschreibt die US-A-5,834,680 einen pyrotechnischen Satz, der ein Metall (Magnesium oder Aluminium), Ammoniumperchlorat und eine polyaromatische Verbindung (Decacyclen, Anthracen oder Naphthalen) enthält, bei deren Verbrennung graphitähnliche Abbrandprodukte entstehen.

25

Es besteht nun ein fortwährendes Interesse, die Leistung von pyrotechnischen Sätzen für IR-Täuschkörper zu erhöhen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen pyrotechnischen Satz mit einer deutlich erhöhten Leistung unter Beibehaltung der spektralen Schwarzkörper-Charakteristik vorzusehen.

- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen pyrotechnischen Satz mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Aus- bzw. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen pyrotechnischen Satzes sind in den Unteransprüchen angegeben.

- 10 Der pyrotechnische Satz gemäß der Erfindung enthält als Oxidationsmittel fluorierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle oder Polymere mit derartigen fluorierten Käfigmolekülen als Monomere, und er enthält als Brennstoff ein halophiles, sich mit Fluor in exothermer Reaktion verbindendes Metall oder eine derartige Metalllegierung. Die genannten fluorierten sphärischen, carbocyclischen Käfigmoleküle weisen eine im Vergleich zu dem herkömmlich eingesetzten PTFE oder Graphitfluorid deutlich
15 niedrigere Bildungsenthalpie und/oder eine erheblich gesteigerte Reaktivität auf, was zu einer wesentlichen Steigerung der Leistung bzw. der Strahldichte des pyrotechnischen Satzes führt.

- 20 Durch eine solche Leistungssteigerung kann zum Beispiel mit geringeren Mengen an pyrotechnischen Wirkmassen die gleiche Leistung erzielt werden, wodurch sich die Brand- und Explosionsgefahr bei der Fertigung reduzieren lässt. Außerdem können durch eine Reduzierung der pyrotechnischen Wirkmasse die IR-Täuschkörper leichter und kleiner gemacht werden und damit die Täuschkörperkapazität von Flugzeugen erhöht werden.

- 25 Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung werden als Oxidationsmittel fluorierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle der allgemeinen Formel $(CR^F)_n$ mit $R^F = C_mF_{2m+1}$ oder Polymere mit derartigen fluorierten Käfigmolekülen als Monomere eingesetzt, wobei n eine natürliche Zahl und m eine natürliche Zahl einschließlich 0 ist.

Hierbei wird vorzugsweise als Oxidationsmittel ein oben spezifiziertes fluoriertes Käfigmolekül mit den Parametern $m = 0$ (d.h. $R^F = F$) oder $m = 1$ (d.h. $R^F = CF_3$) und mit $n = 4, 6, 8, 20, 60$ oder 70 verwendet. Beispiele von solchen Oxidationsmitteln gemäß der Erfindung sind Tetrafluortetrahedran $(CF)_4$,

- 5 Tetrakis(trifluormethyl)tetrahedran $C_4(CF_3)_4$, Hexafluor[3]-prisman $(CF)_6$, Hexakis(trifluormethyl)[3]-prisman $C_6(CF_3)_6$, Octafluorcuban $(CF)_8$, Octakis(trifluormethyl)cuban $C_8(CF_3)_8$ und Eicosafluorododecahedran $(CF)_{20}$.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung werden als Oxidationsmittel

- 10 Polyfluorfullerene der allgemeinen Formel $C_{60+2n}F_{2m}$ oder Polymere mit derartigen Polyfluorfullerenen als Monomere eingesetzt, wobei n eine natürliche Zahl einschließlich 0 und m eine natürliche Zahl ist.

Beispiele von solchen bereits in Versuchen erprobten Oxidationsmitteln gemäß der

- 15 Erfindung sind [60]-Fluorfulleren- $C_{60}F_{48}$ und [60]-Fluorfulleren- $C_{60}F_{60}$.

Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung werden als Oxidationsmittel

- 20 Polyfluorfullerene der allgemeinen Formel $C_{60+2n}R_m^1R_b^2Z_y$ oder Polymere mit derartigen Polyfluorfullerenen als Monomere eingesetzt, wobei R^1 eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette oder ein aromatischer Rest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, R^2 ein lineares oder verzweigtes Fluoralkyl mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist und Z ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom ist, und wobei n , m und y natürliche Zahlen einschließlich 0 sind und b eine natürliche Zahl ist.

- 25 Geeignete Metalle für den Brennstoff des pyrotechnischen Satzes gemäß der Erfindung sind zum Beispiel Metalle aus der Gruppe der Metalle Lithium, Beryllium, Magnesium, Zink, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium oder eine Mischung oder Legierung dieser Metalle. Aufgrund seiner Verfügbarkeit und Kosten ist Magnesium als Brennstoff besonders bevorzugt.

- Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung genügt die molare Stöchiometrie des pyrotechnischen Satzes vorzugsweise der Formel $\Phi / M \leq w$, wobei Φ die Anzahl der Fluoratome pro fluoriertem Käfigmolekül bzw. Monomer ist, M die Anzahl der Metallatome ist, und w die maximale Oxidationsstufe des Metalls ist. Mit anderen
- 5 Worten sollte das Metall vorzugsweise gegenüber dem Fluor überproportional enthalten sein, da dies aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Metalle zu höheren Umsetzungsgeschwindigkeiten des pyrotechnischen Satzes führt.

- 10 In einer noch weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann das Oxidationsmittel auf das Metall zum Beispiel mittels Gasphasenabscheidung aufsublimiert sein.

Die Erfindung geht von den nachfolgend beschriebenen Überlegungen aus.

- 15 Die Leistung bzw. die spezifische Strahldichte I_λ von pyrotechnischen Sätzen bzw. Wirkmassen zur Erzeugung von IR-Strahlung ist gemäß Gleichung (1) durch den Massendurchsatz \dot{m} (in $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) sowie die spezifische Leistung E_λ (in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$) gegeben:

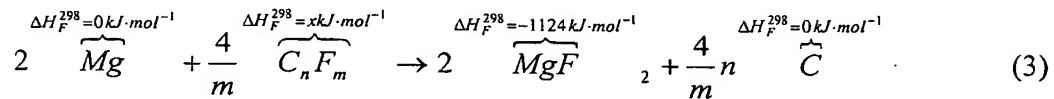
$$I_\lambda = \dot{m} \cdot E_\lambda \quad (1)$$

- 20 Die Leistung des pyrotechnischen Satzes kann somit sowohl durch einen erhöhten Massendurchsatz \dot{m} als auch durch eine erhöhte spezifische Leistung E_λ gesteigert werden.

- 25 Um E_λ bei einem gegebenen metallischen Brennstoff wie beispielsweise Magnesium zu steigern, kann zum Beispiel die Bildungsenthalpie ΔH_F^{298} (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) des eingesetzten Fluorkohlenstoffs im Vergleich zu herkömmlichen Fluor liefernden Oxidationsmitteln wie PTFE oder Graphitfluorid gesenkt werden. Dies ergibt sich daraus, dass die spezifische Leistung E_λ gemäß folgender Gleichung (2) direkt proportional zu der Reaktionsenthalpie ΔH_R (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist [1]:

$$E_{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \cdot \Delta H_R \cdot \frac{1}{\varepsilon \sigma T^4} \cdot \int \frac{\varepsilon_{\lambda} C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda \quad (2)$$

und dass sich für das beispielhaft gewählte System Magnesium/Fluorkohlenstoff, für
5 welches die folgenden Reaktionsgleichung (3) gilt:



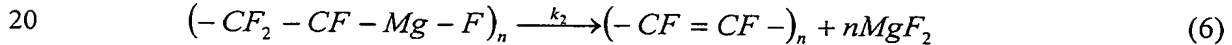
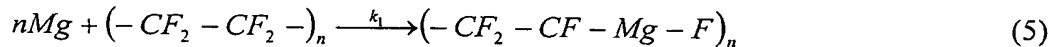
die Reaktionsenthalpie ΔH_R nach der folgenden Gleichung (4) bestimmt:

10

$$\Delta H_R = 2 \cdot (-1124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \frac{4}{m} \cdot x \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4)$$

Gleichzeitig kann der Massendurchsatz \dot{m} erhöht werden, wenn als Oxidationsmittel
reaktivere Fluorkohlenstoffe verwendet werden. Dies ergibt sich daraus, dass die

15 Geschwindigkeitskonstante k_1 für eine Vorzündreaktion [2] beim Abbrand von
Magnesium/PTFE-Wirkladungen in der kondensierten Phase gemäß den
Reaktionsgleichungen (5) und (6):



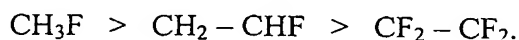
gemäß der Arrhenius-Gleichung (7):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

durch die Aktivierungsenergie E_a (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Insertionsreaktion des Magnesiums in die C-F-Bindung bestimmt wird. Dieses Verhalten lässt sich auch auf andere Magnesium/Fluorkohlenstoff-Systeme übertragen, für welche dann ebenfalls der Massendurchsatz \dot{m} durch die Aktivierungsenergie E_a des Insertionsschritts
 5 entsprechend Gleichung (5) bestimmt wird.

Die Aktivierungsenergie E_a wurde bereits für verschiedene Mg-Insertionsreaktionen in Fluorkohlenstoffverbindungen vom Typ der Gleichung (5) untersucht [3, 4, 5].

Demnach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für die nachfolgend dargestellten Fluorkohlenstoffe in der Reihenfolge:
 10



Insgesamt ist festzuhalten, dass eine Steigerung der Leistung von IR-Wirkmassen erzielt werden kann, indem als Oxidationsmittel Fluorverbindungen eingesetzt werden, die
 15 eine niedrigere Bildungsenthalpie ΔH_F^{298} und/oder eine gesteigerte Reaktivität als herkömmlich eingesetzte Oxidationsmittel aufweisen.

Die folgende Tabelle zeigt für verschiedene fluorierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle, die gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhaft als Oxidationsmittel
 20 eingesetzt werden können, und im Vergleich dazu für die herkömmlichen Oxidationsmittel PTFE und Graphitfluorid, die aus der Literatur bekannten Bildungsenthalpien ΔH_F^{298} und die gemäß Gleichungen (3) und (4) ermittelten Reaktionsenthalpien ΔH_R der Reaktionen der jeweiligen Oxidationsmittel mit Magnesium. In der rechten Spalte ist zusätzlich der Unterschied der
 25 Reaktionsenthalpien ΔH_R zwischen den Reaktionen mit dem jeweiligen Oxidationsmittel x und mit dem herkömmlich als Oxidationsmittel eingesetzten PTFE angegeben.

Oxidationsmittel	Formel	ΔH_F^{298} [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_R [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta H_R (\text{Mg} + x) - \Delta H_R (\text{Mg} + \text{PTFE})$ [kJ·mol ⁻¹]
PTFE [6]	$(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$	- 809,60	- 1.438,40	0,00
Graphitfluorid [7]	$(-\text{CF}-)_n$	- 195,00	- 1.468,00	- 29,60
Tetrafluortetrahedran [8]	$(\text{CF})_4$	- 0,42	- 2.247,58	- 809,18
Tetrakis(trifluormethyl)-tetrahedran [8]	$\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$	- 1.945,00	- 1.599,67	- 161,27
Hexafluor[3]-prisman [8]	$(\text{CF})_6$	- 459,00	- 1.942,00	- 503,60
Hexakis(trifluormethyl)-[3]-prisman [9]	$\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$	- 3.592,00	- 1.449,78	- 11,38
Octafluorcuban [10]	$(\text{CF})_8$	- 518,00	- 1.989,00	- 550,60
Octakis(trifluormethyl)-cuban [11]	$\text{C}_8(\text{CF}_3)_8$	- 4.401,00	- 1.514,50	- 76,10
Eicosafluor-dodecahedran [12]	$(\text{CF})_{20}$	- 2.905,00	- 1.667,00	- 228,60
[60]-Fluorfulleren- $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ [13]	$\text{C}_{60}\text{F}_{48}$	- 7.563,00	- 1.617,75	- 179,35
[60]-Fluorfulleren- $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ [14]	$\text{C}_{60}\text{F}_{60}$	- 5.895,00	- 1.855,00	- 416,60

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, liefern bis auf das Oxidationsmittel $\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$ alle erfindungsgemäßen Oxidationsmittel bei der Reaktion mit Magnesium eine deutlich höhere Verbrennungswärme als die herkömmlichen Oxidationsmittel PTFE und

5 Graphitfluorid.

Fluorverbindungen mit einer niedrigen Bildungsenthalpie ΔH_F^{298} sind zum Beispiel fluorierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle der allgemeinen stöchiometrischen Formel $(CR^F)_n$, mit $R^F = C_mF_{2m+1}$. Geeignete Verbindungen dieser Art sind zum Beispiel die in der Tabelle aufgeführten Tetrafluortetrahedran $(CF)_4$ mit $\Delta H_F^{298} = -0,4184$

5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6], Tetrakis(trifluormethyl)tetrahedran $C_4(CF_3)_4$ mit $\Delta H_F^{298} = -1.945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

[6], Hexafluor[3]-prisman $(CF)_6$ mit $\Delta H_F^{298} = -459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6],

Hexakis(trifluormethyl) [3]-prisman $C_6(CF_3)_6$ mit $\Delta H_F^{298} = -3.592 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [7],

Octafluorcuban, $(CF)_8$ mit $\Delta H_F^{298} = -518 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8], Octakis(trifluormethyl)cuban

$C_8(CF_3)_8$ mit $\Delta H_F^{298} = -4.401 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [9] und Eicosafluorododecahedran $(CF)_{20}$ mit

10 $\Delta H_F^{298} = -2.905 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [10].

Weiter geeignete Oxidationsmittel gemäß der Erfindung sind Polyfluorfullerene der allgemeinen Zusammensetzung $C_{60+2n}F_{2m}$, wie beispielsweise die oben in der Tabelle aufgeführten [60]-Fluorfulleren- $C_{60}F_{48}$ mit $\Delta H_F^{298} = -7.563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11] und [60]-

15 Fluorfulleren- $C_{60}F_{60}$ mit $\Delta H_F^{298} = -5.895 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [12]. Derartige Polyfluorfullerene können durch verschiedenste Techniken mit sehr guten Ausbeuten aus den Fullerenen C_{60+2n} hergestellt werden (siehe zum Beispiel DE 195 18 005 A1, US 6,386,468 B1).

Neben diesen Derivaten des Fulleren C_{60+2n} , bei welchen die Fluoratome direkt an die Käfig-Kohlenstoffatome gebunden sind, kennt man auch Fullerenderivate, die fluorierte Seitenketten tragen. Auch diese Derivate der allgemeinen Zusammensetzung

$C_{60+2n}R^1_mR^2_bZ_y$, wobei R^1 eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette oder ein aromatischer Rest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen sein kann, R^2 ein lineares oder verzweigtes Fluoralkyl mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist und Z ein Atom wie H, F und Cl sein kann, mit $n = 0 - 470$, $m = 0$ bis $\sim 24 + n$, $b = 1$ bis $\sim 24 + n$ und $y = 0 - 35 + b$,
25 sind ebenfalls geeignete Oxidationsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung und

sind mittlerweile auch in guten Ausbeuten verfügbar (siehe zum Beispiel US-A-5,354,926).

Es sei an dieser Stelle auch ausdrücklich nochmals darauf hingewiesen, dass neben den oben aufgeführten fluorierten sphärischen carbocyclischen Käfigmolekülen der Erfindung für das Oxidationsmittel des pyrotechnischen Satzes auch Polymere mit solchen Käfigmolekülen als Monomere eingesetzt werden können. Ferner ist es auch möglich, für das Oxidationsmittel des pyrotechnischen Satzes ein Gemisch von verschiedenen dieser fluorierten Käfigmoleküle, selbst von fluorierten Käfigmolekülen der unterschiedlichen genannten Arten zu verwenden.

Die Vorteile der oben genannten fluorierten sphärischen, carbocyclischen Käfigmoleküle gegenüber den herkömmlicherweise als Oxidationsmittel genutzten Fluorverbindungen wie Polytetrafluorethylen und Graphitfluorid beruhen auf folgenden Sachverhalten:

- Zum einen besitzen die fluorierten sphärischen, carbocyclischen Käfigmoleküle als metastabile Moleküle eine hohe innere Spannung, die ähnlich wie bei den als hochenergiereichen Explosivstoffen genutzten Käfigmolekülen Octanitrocuban ($C_8(NO_2)_8$) und Hexanitrohexaazaisowurztan ($C_6H_6N_{12}O_{12}$) Anlass zu hohen Verbrennungsenthalpien gibt.
- Zum anderen weisen diese fluorierten Käfigmoleküle, die als sphärische tertiäre Alkylfluoride verstanden werden können, eine erheblich höhere Reaktivität gegenüber Elektronendonatoren auf als ungespannte tertiäre Alkylfluoride mit einem idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ am Fluor tragenden Kohlenstoffatom, wie beispielsweise Graphitfluorid [13]. Dies ist in Bezug auf die vorliegende Erfindung insofern relevant, als halophile Metalle wie beispielsweise Magnesium als Elektronendonatoren fungieren und die thermische Umsetzung von Magnesium mit Fluorkohlenstoffen über Elektronentransferreaktionen in der kondensierten

Phase verläuft. Diese erhöhte Reaktivität ist ebenfalls auf die hohe innere Spannung des Kohlenstoffgerüsts sowie auf die mit abnehmender Spannung des Kohlenstoffgerüsts von $(\text{CR}^{\text{F}})_4$ zu $(\text{CR}^{\text{F}})_{60}$ auf die zunehmend abstoßende Wechselwirkung der Fluoratome bzw. Perfluoralkyl-Substituenten und die damit einhergehende C-F-Bindungsschwächung zurückzuführen.

- Auch ist die Bildungswärme der erfindungsgemäßen fluorierten Käfigmoleküle von zum Beispiel $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ mit 126 kJ pro C-Atom [11] erheblich niedriger als bei Polytetrafluorethylen mit 404 kJ pro C-Atom oder bei Poly(kohlenstoffmonofluorid) mit 195 kJ pro C-Atom.
- Ein weiterer Vorteil der speziellen fluorierten Käfigmoleküle gegenüber den bislang eingesetzten Fluorkohlenwasserstoffen Polytetrafluorethylen und Graphitfluorid besteht schließlich in deren physikalischen Eigenschaften. So können die erfindungsgemäßen fluorierten Käfigmoleküle im Gegensatz zu PTFE und Graphitfluorid in nicht polaren organischen Lösemitteln wie Toluol aber auch polaren Lösemitteln wie Tetrahydrofuran oder Aceton gelöst werden und auf diese Weise in pyrotechnische Sätze molekulardispers eingebracht werden, was zu einer Verbesserung des Abbrandwirkungsgrades führt.
- Weiterhin sind die genannten fluorierten Käfigmoleküle unzersetzt sublimierbar. Diese Eigenschaften ermöglicht eine Verarbeitung durch Gasphasenabscheidung auf metallischen Substraten und ermöglicht so die Herstellung von Metall/fluorierten Käfigmolekülen – Composite-Materialien.

Literaturstellen:

- [1] N. Brune, in J.S. Acetta, D.L. Shumaker (eds.), "The Infrared and Electro-Optical Systems Handbook", Volume 7, Seite 302, 1996.

- [2] E.-C. Koch, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, Seiten 340-351, 2002.
- [3] S.R. Davis, J. Am. Chem. Soc. 113, Seiten 4145-4150, 1991.
- 5 [4] L. Liu, S.R. Davis, J. Phys. Chem. 95, Seiten 8619-8625, 1991.
- [5] S.R. Davis, L. Liu, J. Molecular Struct. (Theochem) 304, Seiten 227-232, 1994.
- [6] K. Sudlow, A.A. Wolf, J. Fluorine Chem. 75, Seiten 31-37, 1995.
- 10 [7] M.G. Barlow, R.N. hazeldine, R. Hubbard, J. Chem. Soc. C, Seiten 1232-1237, 1970.
- [8] K. Sudlow, A.A. Wolf, J. Fluorine Chem. 75, Seiten 55-60, 1995.
- 15 [9] L.F. Pelosi, W.T. Miller, J. Am. Chem. Soc. 98, Seiten 4311-4312, 1976.
- [10] H. Prinzbach, K. Weber, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, Seiten 2239-2257, 1994.
- 20 [11] T.S. Papina et al., J. Chem. Thermodynamics 31, Seiten 1321-1328, 1999.
- [12] B.W. Clare, D.L. Kepert, J. Molec. Struct. (Theochem) 367, Seiten 1-13, 1996.
- 25 [13] A. Hirsch, The Chemistry of Fullerenes, Thieme Verlag, Stuttgart, 1994, Seiten 172-174.

Diehl Munitionssysteme GmbH & Co. KG, Fischbachstr. 16, 90552 Röthenbach

Ansprüche:

1. Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel fluoridierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle oder
Polymere mit derartigen fluoridierten Käfigmolekülen als Monomere enthalten sind,
und dass als Brennstoff ein halophiles, sich mit Fluor in exothermer Reaktion
verbindendes Metall oder eine derartige Metalllegierung enthalten ist.
2. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel fluoridierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle der
allgemeinen Formel $(CR^F)_n$ mit $R^F = C_mF_{2m+1}$ oder Polymere mit derartigen
fluoridierten Käfigmolekülen als Monomere enthalten sind, wobei n eine natürliche
Zahl ist und m eine natürliche Zahl einschließlich 0 ist.
3. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass $m = 0$ oder 1 ist.
4. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass $n = 4, 6, 8, 20, 60$ oder 70 ist.

5. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel $(\text{CF})_4$, $\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF})_6$, $\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$, $(\text{CF})_8$, $\text{C}_8(\text{CF}_3)_8$
und/oder $(\text{CF})_{20}$ enthalten ist.
6. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel Polyfluorfullerene der allgemeinen Formel $\text{C}_{60+2n}\text{F}_{2m}$ oder
Polymere mit derartigen Polyfluorfullerenen als Monomere enthalten sind, wobei n
eine natürliche Zahl einschließlich 0 ist und m eine natürliche Zahl ist.
7. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ und/oder $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ enthalten ist.
8. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel Polyfluorfullerene der allgemeinen Formel
 $\text{C}_{60+2n}\text{R}_m^1\text{R}_b^2\text{Z}_y$ oder Polymere mit derartigen Polyfluorfullerenen als Monomere
enthalten sind, wobei R^1 eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette oder
ein aromatischer Rest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, R^2 ein lineares oder
verzweigtes Fluoralkyl mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist und Z ein
Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom ist, und wobei n, m und y natürliche Zahlen
einschließlich 0 sind und b eine natürliche Zahl ist.
9. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Brennstoff ein Metall aus der Gruppe der Metalle Lithium, Beryllium,
Magnesium, Zink, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Aluminium, Titan,
Zirkonium, Hafnium oder eine Mischung oder Legierung dieser Metalle ist.

10. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Brennstoff Magnesium ist.

- 5 11. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die molare Stöchiometrie des pyrotechnischen Satzes der Formel

$$\Phi / M \leq w$$

10 genügt, wobei Φ die Anzahl der Fluoratome pro fluoriertem sphärischen
carbocyclischen Käfigmolekül bzw. Monomer ist, M die Anzahl der Metallatome
ist, und w die maximale Oxidationsstufe des Metalls ist.

12. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass das Oxidationsmittel auf das Metall aufsublimiert ist.

Diehl Munitionssysteme GmbH & Co. KG, Fischbachstr. 16, 90552 Röthenbach

Zusammenfassung:

Es wird ein hochenergetischer pyrotechnischer Satz beschrieben, der als Fluor lieferndes Oxidationsmittel fluoridierte sphärische, carbocyclische Käfigmoleküle zum Beispiel der allgemeinen Formel $(CR^F)_n$ mit $R^F = C_mF_{2m+1}$, wobei n eine natürliche Zahl ist und m eine natürliche Zahl einschließlich 0 ist, oder Polymere mit derartigen

5 fluoridierten Käfigmolekülen als Monomere enthält und der als Brennstoff ein halophiles, sich mit Fluor in exothermer Reaktion verbindendes Metall oder eine derartige Metalllegierung enthält.